

540, 270

( ) 許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/059396 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03G 9/087, 104-8377 東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 山根 晃 (YAMANANE, Akira) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号日本ユピカ株式会社内 Tokyo (JP). 小野瀬 芳則 (ONOSE, Yoshinori) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号日本ユピカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016064
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-374941  
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋2丁目3番13号 Tokyo (JP). 日本ユピカ株式会社 (JAPAN U-PICA COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 靖 (NAKANISHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 家村 浩文 (IEMURA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号ぱんだいビル2階むつみ国際特許事務所千代田オフィス Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN FOR TONER, TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(54) 発明の名称: トナー用ポリエステル樹脂、静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

(57) Abstract: A polyester resin for a toner, which is produced by using (1) a disproportionated rosin and (2) terephthalic acid and/or isophthalic acid, as an acid component, (3) a glycidyl ester of a tertiary fatty acid and (4) an aliphatic diol having two to ten carbon atoms, as an alcohol component, and a three or more-valent polycarboxylic acid and/or a three or more-valent polyol, as a crosslinking component, wherein the mole ratio of the acid component (1) to the acid component (2) [(1)/(2)] is 0.2 to 0.6, and the mole ratio of the alcohol component (3) to the acid component (4) [(3)/(4)] is 0.05 to 0.4; a toner for developing an electrostatic charge image which comprises the polyester resin for a toner (a binding resin), a coloring agent and a charge controlling agent; and a method for forming an image using the a toner for developing an electrostatic charge image.

(57) 要約: トナー用ポリエステル樹脂は、酸成分として、(1) 不均化ロジンと(2) テレフタル酸および/またはイソフタル酸を用い、アルコール成分として、(3) 三級脂肪酸のグリシジルエステルと(4) 炭素数2~10の脂肪族ジオールを用い、架橋成分として3個以上のポリカルボン酸および/または3個以上のポリオールを用いて製造され、前記酸成分(1)および(2)のモル比(1)/(2)が0.2~0.6であり、前記アルコール成分(3)および(4)のモル比(3)/(4)が0.05~0.4であるポリエステル樹脂である。静電荷像現像用トナーは、このトナー用ポリエステル樹脂(結着樹脂)、着色剤および荷電制御剤を含有する。さらに、本発明は、前記静電荷像現像用トナーを用いた画像形成方法にも関する。

WO 2004/059396 A1

## 明 細 書

トナー用ポリエステル樹脂、静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

## 5 技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法等を利用して画像の形成がなされる電子写真複写機、レーザービームプリンター、静電記録装置等において、静電荷像を現像するために用いられる静電荷像現像用トナー、この静電荷像現像用トナーに用いられるトナー用ポリエステル樹脂およびこの静電荷像現像用トナーを用いる画像形成方法に関する。

## 背景技術

原稿の複写を行う複写機、あるいはパーソナルコンピュータを含むコンピュータの出力を行うプリンター、ファクシミリ受信装置のプリンターなどにおいては、複写または記録画像を得る方法として、電子写真法または静電記録法が従来から広く採用されている。この電子写真法あるいは静電記録法を用いた複写機、プリンターとしては、電子写真複写機、レーザービームプリンター、液晶アレイを用いたプリンター、静電プリンターなどが代表的なものとして挙げられる。電子写真法あるいは静電記録法においては、電子写真感光体や静電記録体などの静電荷像担持体上に種々の手段で静電潜像（静電荷像）が形成され、この静電潜像を現像剤により現像し、得られたトナー像を必要に応じ紙などの被転写体に転写し、加熱、加圧、加熱加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着することにより最終トナー像を得る一方、静電荷像担持体上に転写しないで残留するトナーはクリーニング手段によって除去される。これら工程を繰り返すことにより、順次複数枚の複写物あるいは記録物が得られる。

上記静電潜像を現像する方法としては、微細トナーが電気絶縁性液体に分散された液体现像剤を用いる方法（湿式現像法）、結着樹脂中に着色剤、必要に応じ磁性体等が分散された粉体トナーをキャリア粒子と共に用いる方法、結着樹脂中に磁性体分散された磁性トナーを用い、キャリア粒子を用いることなく現像を行う方法など（乾式現像法）が知られている。これらの方法の内、近年では、粉体トナーあるいは磁性トナーを用いる乾式現像法が主として採用されている。

ところで、電子写真複写機、レーザービームプリンターなどは、最近では小型化、パーソナル化が進む一方で、高速化も要求されるようになっており、更に低エネルギー化も要求されている。したがって、これら装置については出来得る限りシンプルな機構により、信頼性高く且つ高品質の画像を高速且つ低エネルギーで長期間に亘り形成するための改良が種々試みられている。また、このような装置の改良とともに、現像の際に用いられるトナーの改善も種々試みられている。

例えば、トナー像を定着する装置としては、加熱ローラを用いた加熱加圧定着装置や、ロール状または長尺状の耐熱性フィルム、所謂定着ベルトを用い、この定着ベルトを介して加熱体と転写シート現像面を対峙させ、加圧ローラにより転写シートを裏から加圧しつつ搬送して加熱加圧定着する加熱加圧定着装置が広く採用されている。これらの加熱定着装置を用いる定着方法においては、定着時に熱ローラあるいは定着ベルトがトナー像と直接接触するためトナーへの熱の伝播が効率良く行われ、トナーの熔融を低エネルギーで、迅速かつスムーズに行うことができる。しかし、反面、定着時に熔融したトナーと熱ローラあるいは定着ベルトとが直接接触するため、熔融したトナーの一部が熱ローラあるいは定着ベルト表面に転移付着し、熱ローラあるいは定着ベルトが再度紙などの被転写体と接触する際に、この転移付着したトナーが被転写体に再転移

するとか、被転写体が存在しない場合には熱ローラ等に転移付着したトナーが加圧ロールに転移し、次の被転写体が定着装置を通過する際この加圧ロールに付着したトナーにより被転写体の裏面が汚れるなど、所謂オフセット現象を引き起こし、被転写体を汚すという問題がある。

5       このようなトナーのオフセット現象を防止するため、従来熱ロール表面をシリコンゴムやフッ素樹脂などの離型性材料で形成し、その表面にシリコンオイルのような離型性の良い液を塗布し、熱ロール表面を離型性の液膜層で被覆することが一般に行われている。この方法によればオフセット現象の発生をほぼ防止することができるが、離型性液の塗  
10   布装置が必要となるとともに、シリコンオイルが熱により蒸発し、機内を汚染するという問題が発生する。また、このような離型性液の塗布装置を設けることは、装置の小型化と相容れないものである。このため、離型性の液を塗布装置により塗布するのではなく、トナー自体に離型性物質を含有させ、定着時の加熱により離型性物質を融解し、トナーから  
15   離型性液体を供給してオフセット現象を防止することが提案され、特公昭52-3304号公報、特開昭60-252360号公報などには、このような離型性物質として低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、炭化水素系ワックス、天然ワックス、これらを変性した変性ワックスなど多数のワックス類が例示されている。

20       これに対し、静電荷像現像用トナーの結着樹脂の特性を改善して、上記オフセットの発生を防止しようとする試みもなされている。このような耐オフセット性に優れた結着樹脂としては、例えば、エーテル化ジフェノール、ジカルボン酸成分、および3価以上の単量体成分を反応させ、架橋構造を形成させて得られる架橋型ポリエステル樹脂（特開平1-1  
25   55362号公報）、エーテル化ジフェノール、特定のジカルボン酸を含むジカルボン酸成分、および無水トリメリット酸を含む3価以上の単

量体成分を反応させ、架橋構造を形成させて得られる架橋型ポリエステル樹脂（特開昭５７－１０９８２５号公報）などが知られているが、これらはいずれも低温定着性が必ずしも良好ではない。

一方、トナーの低温定着性を改善する観点からは、トナー結着樹脂の軟化温度（ $T_m$ ）を低下させることが有効である。しかし、一般に $T_m$ を下げると、同時にトナーのガラス転移温度（ $T_g$ ）も低下するため、トナーが保存状態で塊を形成する、いわゆるトナーブロッキングや、定着時のトナーのオフセットを起こし易くなることが知られており、このことが定着温度を思い通りに下げられない原因の一つとなっている。この低温定着性と耐ブロッキング性あるいは耐オフセット性を同時に満足させる方法として、 $T_m$ や $T_g$ が高い場合でも比較的定着温度が低いポリエステル系樹脂を用いる方法（特開昭５６－１９５２号公報）などが提案されている。しかしながら、この方法は低温定着性と耐ブロッキング性、耐オフセット性などを同時に且つ十分に満足するものではなかった。またポリエステル樹脂のアルコール成分としてアルキレングリコールとエーテル化ジフェノールを併用する例（例えば、特開平１－２６７６６１号公報、特開平１－１５５３６０号公報、等）も知られているが、トナーの粉砕性が十分でないとか、あるいは $T_g$ が低く、得られたトナーの耐ブロッキング性が十分満足できるものではない。その他にも、アルコール成分として２価アルコールを用い、酸成分としてロジンと不飽和ジカルボン酸および他のジカルボン酸からなる非線状架橋型ポリエステル樹脂（特開平４－７０７６５号公報）、特定のアルコール成分あるいは酸成分を用いる例（例えば、特開平６－２７７２８号公報、特開平９－２７８８７２号公報、特開平１０－２６８５５８号公報、等）、ブロック重合体を用いる例（特開２００１－３２４８３２号公報）、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルを併用する例（特開２００２－２

8 4 8 6 6 号公報) などトナーバインダー用ポリエステル樹脂について多数のものが提案され、トナー特性として要求される耐オフセット性、低温定着性、シャープメルト性、耐ブロッキング性、帯電特性、粉碎性、透明性などの特性を同時に満たすことのできるトナー用樹脂の開発がなされてきている。

このように、従来からポリエステル樹脂をトナーのバインダー樹脂として用いて、特性の良好な静電荷像現像用トナーを製造する試みがなされてきているが、従来トナー特性の良好なトナー用ポリエステルバインダー樹脂を得る際には、アルコール成分としてビスフェノールAあるいはその誘導体を用いることが一般に行われている。しかし、近年ビスフェノールAは環境ホルモンの観点から必ずしも使用が好ましいものでないことが明らかとなっており、ビスフェノールAあるいはその誘導体を用いることなく、従来と同様耐オフセット性、低温定着性、シャープメルト性、耐ブロッキング性、帯電特性、粉碎性、透明性などの特性が優れ、かつ長期にわたり良好な現像画像を形成することのできるトナー用ポリエステル樹脂の開発が望まれている。

更に、近時トナーの経済性も重要視されるようになり、安価なトナーバインダー樹脂の提供が要望されているが、従来のトナーバインダーではこのような要求に必ずしも応えることはできないものであった。

また、省資源の観点から、少量のトナーにより従来と同様の高濃度の画像を形成することのできる静電荷像現像用トナーも要望されている。

このような現状に鑑み、本発明の目的は、アルコール成分としてビスフェノールAあるいはその誘導体を用いることなく、熱ローラ定着あるいは定着ベルト方式の定着において、耐オフセット性に優れるとともに、低温定着性、シャープメルト性、耐ブロッキング性、帯電特性、粉碎性、透明性などのトナー特性も優れ、長期にわたり良好な現像画像を形成す

ることができるトナー用のポリエステル樹脂を提供することである。

また、本発明の他の目的は、アルコール成分としてビスフェノール A  
あるいはその誘導体を用いることなく製造されたポリエステル樹脂を結  
着樹脂として用いて、熱ローラ定着あるいは定着ベルト方式による定着  
5 の際の耐オフセット性に優れるとともに、低温定着性、シャープメルト  
性、耐ブロッキング性、帯電特性、粉碎性、透明性などのトナー特性も  
優れ、長期にわたり良好な現像画像を形成することができる静電荷像現  
像用トナーを提供することである。

さらに、本発明の他の目的は、トナー用バインダー樹脂としての特性  
10 に優れ、かつ安価なトナー用ポリエステル樹脂およびこのトナー用ポリ  
エステル樹脂を結着樹脂として用いた静電荷像現像用トナーを提供する  
ことである。

また、本発明の他の目的は、少量の使用により従来と同様の濃度の画  
像を形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することである。

15 また、本発明の他の目的は、オフセットの無い良好な定着画像を形成  
することができる加熱ローラあるいは定着ベルトを用いる画像形成方法  
を提供することである。

#### 発明の開示

20 本発明は、酸成分が、(1) 不均化ロジンと (2) テレフタル酸およ  
び／またはイソフタル酸、アルコール成分が、(3) 三級脂肪酸のグリ  
シジルエステルと (4) 炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオール、架橋成分が  
3 価以上のポリカルボン酸および／または 3 価以上のポリオールから構  
成され、前記酸成分 (1) および (2) のモル比 (1) / (2) が 0 .  
25 2 ～ 0 . 6 であり、前記アルコール成分 (3) および (4) のモル比  
(3) / (4) が 0 . 05 ～ 0 . 4 であることを特徴とするトナー用ポ

リエステル樹脂に関する。

また、本発明は、アルコール成分としてロジングリシジルエステルがさらに含まれることを特徴とする上記トナー用ポリエステル樹脂に関する。

- 5      更に、本発明は、樹脂の真密度が  $1.1 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とする上記各トナー用ポリエステル樹脂に関する。

また、本発明は、上記いずれかのトナー用ポリエステル樹脂、着色剤および荷電制御剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーに関する。

- 10      また、本発明は、前記荷電制御剤が芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属塩であり、負帯電性を有することを特徴とする上記静電荷像現像用トナーに関する。

- 15      また、本発明は、加熱体を内包する加熱ローラと、加熱ローラに圧接する加圧ローラとからなる定着器で静電荷像現像用トナーを加熱定着する画像形成方法において、前記静電荷像現像用トナーが上記されたいずれかの静電荷像現像用トナーであって、前記加熱ローラの温度が  $160^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$  であり、前記加熱ローラと前記加圧ローラの圧接幅を  $W$  (mm)、定着スピードを  $S$  (mm/sec) とするとき、 $W/S \geq 0.015$  であることを特徴とする画像形成方法に関する。

- 20      また、本発明は、加熱体が定着ベルトを介して加圧ローラと対向圧接している定着器で静電荷像現像用トナーを加熱定着する画像形成方法において、前記静電荷像現像用トナーが上記いずれかの静電荷像現像用トナーであって、圧接部の定着ベルトの温度が  $160^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$  であり、定着ベルトと加圧ローラの圧接部における加熱幅を  $H$  (mm)、定着スピードを  $S$  (mm/sec) とするとき、 $H/S \geq 0.015$  であることを特徴とする画像形成方法に関する。
- 25



## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の画像形成方法において用いられる定着装置の一例の概略図である。

## 5 発明の詳細な説明

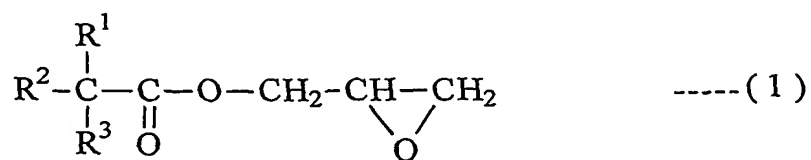
以下、本発明を更に詳細に説明する。まず、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、(a) 酸成分が、不均化ロジン(1)とテレフタル酸および／またはイソフタル酸(2)、(b) アルコール成分が、三級脂肪酸のグリシジルエステル(3)と炭素数2～10の脂肪族ジオール(4)、  
10 (c) 架橋成分が3価以上のポリカルボン酸類および／または3価以上のポリオール類から構成される。

本発明において、(a)の酸成分として用いられる不均化ロジンは、従来知られたいずれの製法によるものであってもよく、その一例を挙げれば、ロジンをPdカーボン触媒などの不均化触媒の存在下、温度28  
15 0℃、圧力10kg/cm<sup>2</sup>で4時間反応させ、反応物をけん化する方法が挙げられる。一方、テレフタル酸およびイソフタル酸は、テレフタル酸、イソフタル酸およびそれらの低級アルキルエステルからなるものである。テレフタル酸およびイソフタル酸の低級アルキルエステルの例としては、例えばテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレ  
20 フタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等があるが、コストおよびハンドリングの点でテレフタル酸ジメチルやイソフタル酸ジメチルが好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、単独で用いられても、二種以上が併用されてもよい。不均化ロジン(1)とテレフタル酸および／  
25 またはイソフタル酸(2)のモル比は、(1)/(2)=0.2～0.6であることが好ましい。不均化ロジン(1)とテレフタル酸および／

またはイソフタル酸（２）のモル比が 0. 2 より低い場合には、定着性が悪くなる、およびカブリが発生し易くなる傾向があり、また 0. 6 を超える場合には耐オフセット性が悪くなる、および画像濃度が低下する傾向が出てくる。

5 本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、テレフタル酸  
およびイソフタル酸とともに、これら以外のジカルボン酸を用いること  
ができる。これら他のジカルボン酸としては、フタル酸、無水フタル酸  
などのベンゼンジカルボン酸類；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、  
アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類；炭素数16～18のアル  
10 キル基で置換されたコハク酸；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、  
イタコン酸、グルタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；シクロヘキサン  
ジカルボン酸；ナフタレンジカルボン酸；ジフェノキシエタン-2, 6-  
ジカルボン酸およびこれらの酸の低級モノエステル、ジエステル、酸  
無水物等が挙げられる。これらジカルボン酸はトナーの定着性や耐ブロ  
15 ッキング性に大きく影響を与えるため、トナーの要求性能を勘案して適  
宜の量で用いられる。

本発明において（b）のアルコール成分として用いられる三級脂肪酸のグリシジルエステルの例としては、例えば下記一般式（1）で表されるものが挙げられる。



20

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はアルキル基を表す。)

上記式中、 $R^1$  と  $R^2$  と  $R^3$  の炭素数およびこれらの基の炭素数の合計

数は特に限定されないが、 $R^1 + R^2 + R^3$  の合計炭素数が 8 のネオデカン酸グリシジルエステルが好ましい。

また、三級脂肪酸のグリシジルエステルとともにロジングリシジルエステルが用いられてもよい。炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパノエート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。脂肪族ジオールとしては、酸との反応性および樹脂のガラス転移温度の観点から、ネオペンチルグリコールが好ましい。これら脂肪族ジオールは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。また、三級脂肪酸のグリシジルエステル (3) と炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオール (4) のモル比は、 $(3) / (4) = 0.05 \sim 0.4$  であることが好ましい。三級脂肪酸のグリシジルエステル (3) と炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオール (4) のモル比が 0.05 より低い場合には、カブリが発生し易くなり、また 0.4 を超える場合には耐オフセット性および耐ブロッキング性が悪くなる傾向が出てくる。

なお、三級脂肪酸のグリシジルエステルとともにロジングリシジルエステルを併用することにより、耐オフセット性および耐ブロッキング性が良好になる。ロジングリシジルエステルは（b）成分中2～50モル%、三級脂肪酸のグリシジルエステルは（b）成分中5～30モル%用いることが好ましい。また、酸成分の成分（2）のジカルボン酸に対するアルコール成分の（4）の脂肪族ジオールのモル比は、酸成分（1）および（2）のモル比（1）／（2）および、アルコール成分（3）および（4）のモル比（3）／（4）の値によっても異なるが、通常0.8～2.0が好ましい。

本発明において（c）の架橋成分として用いられる3価以上のポリカルボン酸の例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、オクタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられ、これらは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。3価以上のポリカルボン酸としては、反応性の観点から、無水トリメリット酸が好ましい。また、3価以上のポリオールの例としては、グリセロール、ジグリセロール、ソルビトール、ソルビタン、ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類が挙げられる。これらは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。3価以上のポリオールとしては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどが好ましい。

これら架橋成分は線状ポリエステル樹脂を架橋あるいは分岐化させて非オフセット性を高める効果があり、その含有量は酸成分（a）あるいはアルコール成分（b）における成分（1）／（2）の比、成分（3）

／（４）の比により、また酸成分（a）およびアルコール成分（b）の使用割合あるいは酸成分の（２）成分およびアルコール成分の（４）成分の使用割合、更には架橋成分が酸であるかアルコールであるか、酸またはアルコールの官能基の数により異なる。例えば、架橋成分としてトリカルボン酸を用いる場合には、全酸成分に対し、通常５～３５モル％、  
5 好ましくは１０～３０モル％の量で用いられる。使用量が３５モル％を超えるポリエステル樹脂を用いたトナーは数平均分子量が高く、定着性が劣る傾向にある。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、前記所定の酸成分、アルコール成分および架橋成分を原料として、公知慣用の製造方法によって調製  
10 され、その反応方法としては、エステル交換反応または直接エステル化反応のいずれも適用可能である。また、加圧して反応温度を高くする方法、減圧法または常圧下で不活性ガスを流す方法によって重縮合を促進することもできる。上記反応においては、アンチモン、チタン、スズ、  
15 亜鉛およびマンガンより選ばれる少なくとも一種の金属化合物など公知慣用の反応触媒が用いられ、反応が促進されてもよい。反応触媒としては、具体的には、酸化ジ-n-ブチル錫、シュウ酸第一錫、三酸化アンチモン、チタンテトラブトキシド、酢酸マンガン、酢酸亜鉛等が挙げられる。これら反応触媒の添加量は、得られるポリエステル樹脂に対し、  
20 通常０．００１～０．５モル％程度の量が好ましい。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法においては、上記種々の反応中、常圧でも直接エステル化法を採用することができる。この直接エステル化法においては、例えば、アルコール成分は反応開始時に全量を仕込み、１６０℃程度まで昇温してから酸成分を仕込む。反応触媒  
25 として酸化ジ-n-ブチル錫、シュウ酸第一錫、三酸化アンチモン等を用い、添加量は全酸成分に対して０．０１～０．１モル％が適当である。

この場合は常圧でも十分な反応速度が得られるが、加圧操作を適用して反応温度を高くすることもできる。減圧操作による反応の促進は、反応の終期において、未反応のアルコールが殆どなくなり、生成水の系外への除去が遅くなったような場合に適用される。不活性ガスを通じること

5 による反応の促進は、それによるアルコールの系外への散逸を最小限に止める程度の量で、反応のどの過程にも適用可能である。また、反応は樹脂の軟化点が所定の温度になったことを確認して終了される。

以上の構成からなる本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、軟化温度が  $115 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $120 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 、酸価が  $10 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは  $15 \sim 55 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価が  $20 \text{ mg KOH/g}$  以下、好ましくは  $15 \text{ mg KOH/g}$  以下、テトラヒドロフラン (THF) 可溶分の数平均分子量が  $1,000 \sim 6,000$ 、好ましくは  $2,000 \sim 4,000$  であることが望ましい。これは、軟化温度が  $115^{\circ}\text{C}$  未満では、樹脂の凝集力が極端に低下し、一方、 $150^{\circ}\text{C}$  を超えるとその樹脂を使用したトナーの熔融流動および低温定着性が低下するため、高速複写機用トナーバインダーには適さなくなるからである。また、酸価が  $10 \text{ mg KOH/g}$  未満ではトナーの負帯電性が小さくなって、画像濃度が低下し、これに対し酸価が  $60 \text{ mg KOH/g}$  を超える場合には、特に低湿環境において、トナーの負帯電性が大きくなりすぎてカブリが発生し、また親水性が大きくなるため特に高湿環境において画像濃度が低下する。さらに水酸基価が  $20 \text{ mg KOH/g}$  を超える場合には、親水性が大きくなるため特に高湿環境において画像濃度が低下する。ポリエステル樹脂の数平均分子量が小さくなると、トナーの耐オフセット性が低下する傾向にあり、また、数平均分子量が大きくなると定着性が低下する傾向を示す。また、ポリエステル樹脂は、

10

15

20

25

特定の低分子量の縮重合体成分と特定の高分子量の縮重合体成分とから

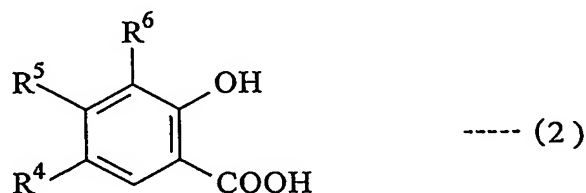
なる 2 山の分子量分布曲線を有するタイプ、あるいは 1 山の単分子量分布曲線を有するタイプのいずれのものであってもよい。また、トナーの凝集防止の点からは、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定されるガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 45 ~ 70℃、好ましくは 50 ~ 65℃であるものが望ましい。さらに、樹脂の真密度は 1.1 ~ 1.3 g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。樹脂の真密度が小さい場合には、同じ濃度の画像を形成する場合にトナーの使用重量が少なくて済み、結果的に経済的な複写を行うことができる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記のポリエステル樹脂を結着樹脂として含有するとともに、更に必要に応じ着色剤および荷電制御剤などが適宜配合される。本発明の静電荷像現像用トナーの結着樹脂は、上記のポリエステル樹脂単独でもよいが、上記のポリエステル樹脂の二種以上が併用されてもよい。さらに、本発明の目的を達成することができる範囲で、ポリスチレン系重合体、スチレン-アクリル系樹脂などのポリスチレン系共重合体、上記ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂など、従来トナー用結着樹脂として使用されている樹脂が上記ポリエステル樹脂とともに用いられてもよい。

本発明の静電荷像現像用トナーには、現像される静電潜像の極性に応じて、正または負の荷電制御剤が、必要に応じ添加、含有される。荷電制御剤の代表的な例としては、トナーに正荷電を与えるものとして、例えばニグロシン系染料 (特公昭 48-25669 号公報など) やトリアルールメタン系染料のような塩基性染料、第 4 級アンモニウム塩 (特開昭 57-119364 号公報など)、有機錫オキサイド (特公昭 57-29704 号公報など)、アミノ基を有するポリマー等の電子供与性物質が挙げられる。またトナーに負荷電を与えるものとしては、例えばモノアゾ染料の金属錯体、含クロム有機染料 (銅フタロシアニングリーン、

含クロムモノアゾ染料)のごとき含金属染料、サリチル酸などのアリールオキシカルボン酸の金属錯体(特公昭55-42752号公報など)、その二価または三価の金属塩(特開平11-255705号公報、特公平7-62766号公報など)などが挙げられる。

- 5       これらの荷電制御剤のうち、負荷電制御剤としては、下記一般式(2)で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属塩、より好ましくは3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸または3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のカルシウム、クロム、鉄などの金属塩が好ましいものとして挙げられる。前記芳香族ヒドロキシカルボン酸のカルシウム塩は白色であるため、カラートナー用の荷電制御剤としても優れている。
- 10



- (式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、水素原子、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基、または芳香族炭化水素基の残基であるアリール基を表すか、あるいは R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup>、または R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> が互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有していてもよい縮合環を形成する基を表す。)
- 15

荷電制御剤は荷電制御剤の種類に応じ適宜の量で用いられればよく、例えば上記芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属塩であれば、通常結着樹脂100重量部に対し0.1~10重量部程度の量で用いられる。

- 20       本発明の静電荷像現像用トナーにおいて用いることができる着色剤としては、従来トナーの製造において用いられることが知られた着色剤がいずれも使用可能である。これら着色剤の例としては、黒の着色剤とし



ては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、鉄黒等が、またカラー用着色剤としては、フタロシアニン系、ローダミン系、キナクリドン系、トリアリールメタン系、アントラキノ系、アゾ系、ジアゾ系、メチン系、アリルアミド系、チオインジゴ系、ナフトール系、イソインドリノン系、ジケトピロロピロール系、ベンズイミダゾロン系などの各種染顔料化合物、これらの金属錯化合物、レーキ化合物などが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の静電荷像現像用トナーには、離型剤として、140℃における溶融粘度が100 mPa・s (CS) 以下で、かつ酸価が2 mg KOH/g 以下のワックスを、例えば0.5～10重量%含有させることができる。このようなワックスとしては、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、カルナウバワックス、モンタンワックスなどの脂肪酸エステル、部分けん化脂肪酸エステルワックス、脂肪酸金属塩等が挙げられる。ワックスの140℃における溶融粘度が100 mPa・s を超える場合には、低温定着性に劣るという問題が生じ、またワックスの酸価が2 mg KOH/g を超える場合には、ワックス中に低分子量物が混入していることが多く、この低分子量物により定着時に臭気が発生するとか、トナーの貯蔵安定性を悪化させるという問題が生じるため好ましくない。

ワックスとトナー用ポリエステル樹脂とは通常相溶性が良くなく、トナー用ポリエステル樹脂中にワックスを均一に分散させることが難しい。このような問題を解決するため、本発明の静電荷像現像用トナーに、ワックスとトナー用ポリエステル樹脂の相溶性を向上させるための相溶化剤を配合することができる。相溶化剤としては、エチレンユニット、(メタ) アクリル酸エステルユニット、および(メタ) アクリル酸グリ

シジルエステルユニットおよび／または一酸化炭素ユニットからなり、エチレンユニットを55重量%以上含有する共重合体が挙げられる。これら相溶化剤は、単独で用いられてもよいし、例えばエチレンユニット、(メタ)アクリル酸エステルユニットおよび(メタ)アクリル酸グリシジルエステルユニットからなる共重合体と、エチレンユニット、(メタ)アクリル酸エステルユニットおよび一酸化炭素ユニットからなる共重合体との併用など、2種以上の共重合体が併用されてもよい。なお、前記共重合体中のポリエチレンユニットの量は、57～85重量%とすることがより好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステルユニットの量は5～44重量%、好ましくは10～35重量%であり、更に(メタ)アクリル酸グリシジルエステルユニットおよび一酸化炭素ユニットの量は1～30重量%、好ましくは2～20重量%である。

前記共重合体を構成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸nブチル等が挙げられる。また前記共重合体としては、例えばエルバロイHP771、同PT(三井・デュポンポリケミカル)などが挙げられ、市場から容易に入手することができる。前記相溶化剤は、ワックスに対して0.2～2倍量で用いることが好ましい。

また、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、必要に応じ磁性粉体が内添され、磁性トナーとされてもよい。これらトナーに内添される磁性粉体としては、従来磁性トナーの製造において使用されている強磁性の元素を含む合金、酸化物、化合物等の粉体の何れのものも用いることができる。これら磁性粉体の例としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄または二価金属と酸化鉄との化合物、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属のアルミニウム、

コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金の粉体、およびこれら粉体の混合物が挙げられる。これらの磁性粉体は、平均粒径が0.05～

5 2.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1～0.5  $\mu\text{m}$ 程度のものがより好ましい。

また、磁性粉体のトナー中の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、約5～200重量部、好ましくは10～150重量部である。また、トナーの飽和磁化としては、15～35 emu/g（測定磁場 1

キロエルステッド）が好ましい。本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、磁性粉体は、着色剤としても機能するものであり、磁性粉体を用

10 いた場合には、他の着色剤を用いなくてもよいが、必要であれば例えば、カーボンブラック、銅フタロシアニン、鉄黒などをともに用いてもよい。

本発明の静電荷像現像用トナーには、さらに必要に応じて滑剤、流動性改良剤、研磨剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等、トナーの製造に

15 当たり使用されている公知の添加剤を内添、あるいは外添することができる。これら添加剤の例としては、滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ステアリン酸亜鉛などが、流動性改良剤としては、乾式法あるいは

湿式法で製造したシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、珪素アルミニウム共酸化物、珪素チタン共酸化物およびこれらを疎水性化処理した

20 ものなどが、研磨剤としては窒化珪素、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム、タングステンカーバイド、炭酸カルシウムおよびこれらを疎水化処理したものなどが、導電性付与剤としてはカーボン

ブラック、酸化スズなどが挙げられる。また、ポリビニリデンフルオリドなどのフッ素含有重合体の微粉末は、流動性、研磨性、帯電安定性

25 などの点から好ましいものである。

本発明においては、疎水化処理されたシリカ、珪素アルミニウム共酸

化物、珪素チタン共酸化物微粉体を外添剤として含有することが好ましい。これら微粉体の疎水化処理は、シリコーンオイルやテトラメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシランなどのシランカップリング剤による処理等が挙げられる。疎水化処理されたシリカなど疎水化微粉体の使用量は、現像剤重量当り、0.01～20%、好ましくは0.03～5%である。

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるトナー粒子の重量平均粒径は3～15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。特に、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が12～60個数%含有され、8～12.7  $\mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子が1～33個数%含有され、16  $\mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナー粒子が2.0重量%以下含有され、トナーの重量平均粒径が4～11  $\mu\text{m}$ であることが、現像特性の観点からはより好ましい。なお、トナーの粒度分布測定は、例えばコールターカウンターを用いて行うことができる。

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、従来から公知のトナー粒子の製造方法を用いて製造することができる。一般的には、上述したようなトナー粒子の構成材料となる結着樹脂、荷電制御剤、着色剤などを、乾式ブレンダー、ボールミル、ヘンシェルミキサーなどの混合機により充分予備混合した後、熱ロール、ニーダー、一軸あるいは二軸のエクストルーダーなどの熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、ハンマーミルなどの粉碎機を用いて機械的に粗粉碎し、次いでジェットミルなどにより微粉碎した後、分級する方法が好ましい方法として挙げられる。分級されたトナーは、必要に応じ外添剤とともにヘンシェルミキサー等の混合機を用いて十分に混合され、本発明の静電荷像現像用トナーとされる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、キャリア粒子と混合して二成分系

現像剤として用いることができる。本発明のトナーとともに用いること  
のできるキャリア粒子としては、従来公知のキャリア粒子がいずれも使  
用できる。使用することができるキャリア粒子としては、例えば、鉄粉、  
フェライト粉、ニッケル粉のような磁性粉体やガラスビーズなどが挙げ  
5 られる。これらのキャリア粒子は、必要に応じ表面を樹脂などで被覆処  
理したものであってもよい。キャリア粒子表面を被覆する樹脂としては、  
スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エス  
テル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共  
重合体、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオ  
10 ノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など、あるいはこれらの  
混合物が挙げられる。これらのなかでは、スペントトナーの形成が少な  
いためフッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂が特に好ましいものである。

本発明の静電荷像現像用トナーは、従来公知の電子写真、静電記録あ  
るいは静電印刷法などにより形成された静電荷像を現像するためのいづ  
15 れの現像方法あるいは現像装置に対しても適用できる。また本発明の静  
電荷像現像用トナーは、低温定着性、耐オフセット性に優れているため、  
小型の電子写真複写機あるいは電子写真方式を利用したプリンターなど  
に多用されている、加熱体を内包する加熱ローラと、加熱ローラに圧接  
する加圧ローラからなる定着器でトナーを加熱定着する方式あるいは加  
20 熱体が定着ベルトを介して加圧ローラと対向圧接している定着器でトナ  
ーを加熱定着する方式を採用した画像形成方法において好ましく用いる  
ことができる。これら、加熱ローラあるいは定着ベルトを用いる定着法  
における定着条件としては、例えば加熱ローラあるいは定着ベルトの温  
度が  $160^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$  であり、加熱ローラと加圧ローラの圧接幅を  $W$   
25 (mm)、定着スピードを  $S$  (mm/sec) とするとき、 $W/S \geq 0.015$  であるものが、また定着ベルトと加圧ローラの圧接部における加

熱幅を $H$  (mm)、定着スピードを $S$  (mm/sec) とするとき、 $H/S \geq 0.015$  であるものが好ましいものである。また定着ベルトを用いて定着する画像形成法においては、静電荷像現像用トナーとして、磁性粉体を含有する一成分系磁性トナーが好ましいものとして使用される。

なお、定着ベルトを用いる定着装置としては、例えば、特開平10-48868号公報、特開平6-75422号公報などに記載されるものを含め、従来から種々の構造のものが知られている。ここでは、第1図に示した特開平10-48868号公報に記載の定着装置を例として挙げて、定着ベルトを用いる定着装置を簡単に説明する。第1図の定着装置においては、耐熱モールドよりなるシリンダー部2の外周に、定着ベルト( $\phi 30$  mm) 1がはめられており、加圧ローラ( $\phi 30$  mm) 5の駆動に伴い、加圧ローラの摩擦力による摺動回転を行う。定着ニップ部N(定着ベルトと加圧ローラの圧接部における加熱幅 $H$ は加熱体3の幅と同じである) にはセラミックヒータ3が設置されている。ベルト1はポリイミドフィルム(50  $\mu$  m厚) に導電プライマー(10  $\mu$  m厚) とフッ素樹脂(10  $\mu$  m厚) の離型層を形成したものである。加圧ローラ5は、シリコーンゴム弾性層(3 mm厚) にフッ素樹脂離型層(30  $\mu$  m厚) を被覆したものであり、加圧力は10 kgfとされている。ヒータは800 W出力で、サーミスタ4によって、定着ベルト1の表面が190℃となるようヒータ3のオン・オフ制御がされている。転写後の記録紙P上の未定着トナー6は、ニップ通過時にヒータの熱と圧力により定着されて、定着トナー7とされる。

発明を実施するための最良の態様

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実

施例により何等限定されるものではない。なお、以下においては、「部数」は重量部を意味する。

以下の実施例および比較例における樹脂の酸価、水酸基価、ガラス転移温度 ( $T_g$ )、軟化点、真密度は以下で定義されたとおりのものである。

(酸価および水酸基価)

酸価は、試料 1 g 中に含まれる酸基を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。水酸基価は、試料 1 g をアセチル化するとき水酸基に結合した酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度は、示差走査熱量計 (島津製作所社製 DSC-50) を用いて、昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した時の  $T_g$  以下のベースラインの延長線と、 $T_g$  近傍の吸熱カーブの接線の交点の温度をいう。

(軟化点)

軟化点は、高架式フローテスター (島津製作所社製 CFT-500D) を用いて、測定条件を荷重 30 kg、ノズルの直径 1 mm、ノズルの長さ 10 mm、予備加熱  $80^\circ\text{C}$  で 5 分間、昇温速度  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、サンプル量 1 g として測定した時、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線における S 字曲線の高さを  $h$  とする時、 $h/2$  の時の温度をいう。

(真密度)

真密度は、乾式自動密度計 (島津-マイクロメリティックス社製 アキュピック 1330 ( $10\text{ cm}^3$ )) を用いて、気相置換法により測定した値をいう。測定条件は次のとおりである。

測定ガス : ヘリウム

導入圧力 : パージおよびラン 19.5 psig (134.35  
Kpag)

平衡判定圧力 : 0.0050 psig/min (0.0345 Kpag  
g/min)

5 温湿度 : 23°C / 50%RH

#### 実施例 1

ポリエステル樹脂原料アルコール成分としてネオペンチルグリコール  
100モル%、ネオデカン酸グリシジルエステル13モル%、原料酸成  
分として不均化ロジン23モル%を、攪拌装置、加熱装置、温度計、分  
10 留装置、窒素ガス導入管を備えたステンレス製反応容器に仕込み、攪拌  
しながら160°Cまで昇温して、内容物を熔融させた。熔融後、原料酸  
成分としてテレフタル酸77モル%、および酸化ジ-n-ブチル錫0.  
03モル%を仕込み、分留装置塔頂部の温度が100°Cを越えないよう  
にして、生成する縮合水を窒素ガス気流によって系外に除去しながら、  
15 徐々に240°Cまで昇温してエステル化反応を行い、酸価が15mgK  
OH/gになったところで200°Cまで冷却した。冷却後、無水トリメ  
リット酸25モル%を仕込み、その後は、前述と同様の操作で縮合水を  
系外に除去しながら、徐々に240°Cまで昇温してエステル化反応を行  
い、フローテスターにより所定の軟化点に達したことを確認し、反応を  
20 終了した。得られたポリエステル樹脂Aの特性値を表1に示す。

なお、各モノマーの組成量モル%は、全酸成分に対するモル%である。

#### 実施例 2～4

表1に示す配合割合とすることを除き、製造合成例1と同様にしてポ  
リエステル樹脂B、C、Dを得た。得られたポリエステル樹脂の特性値  
25 を表1に示す。

#### 実施例 5



ポリエステル樹脂原料アルコール成分としてネオペンチルグリコール  
100モル%、ネオデカン酸グリシジルエステル13モル%、原料酸成分  
として不均化ロジン23モル%を、攪拌装置、加熱装置、温度計、分  
留装置、窒素ガス導入管を備えたステンレス製反応容器に仕込み、攪拌  
しながら160℃まで昇温して、内容物を溶融させた。溶融後、原料酸  
成分としてのテレフタル酸47モル%、イソフタル酸30モル%、およ  
び酸化ジ-n-ブチル錫0.03モル%を仕込み、分留装置塔頂部の温  
度が100℃を越えないようにして、生成する縮合水を窒素ガス気流に  
よって系外に除去しながら、徐々に240℃まで昇温してエステル化反  
応を行い、酸価が15mg KOH/gになったところで200℃まで冷  
却した。冷却後、無水トリメリット酸25モル%を仕込み、その後は、  
前述と同様の操作で縮合水を系外に除去しながら、徐々に240℃まで  
昇温してエステル化反応を行い、フローテスターにより所定の軟化点に  
達したことを確認し、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂Eの  
特性値を表1に示す。

#### 実施例 6

ポリエステル樹脂原料アルコール成分としてネオペンチルグリコール  
70モル%、ネオデカン酸グリシジルエステル8モル%、原料酸成分と  
して不均化ロジン23モル%を、攪拌装置、加熱装置、温度計、分留装  
置、窒素ガス導入管を備えたステンレス製反応容器に仕込み、攪拌しな  
がら160℃まで昇温して、内容物を溶融させた。溶融後、原料酸成分  
としてテレフタル酸77モル%、および酸化ジ-n-ブチル錫0.03  
モル%を仕込み、分留装置塔頂部の温度が100℃を越えないようにし  
て、生成する縮合水を窒素ガス気流によって系外に除去しながら、徐々  
に240℃まで昇温してエステル化反応を行い、酸価が30mg KOH  
/gになったところで160℃まで冷却した。冷却後、ペンタエリスリ

トール 8. 5 モル% を仕込み、その後は、前述と同様の操作で縮合水を系外に除去しながら、徐々に 240℃ まで昇温してエステル化反応を行い、フローテスターにより所定の軟化点に達したことを確認し、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂 F の特性値を表 1 に示す。

5

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6
ポリエステル樹脂	A	B	C	D	E	F
酸成分[モル%]						
不均化ロジン(1)	23	30	30	30	23	23
テレフタル酸(2)	77	70	70	70	47	77
イソフタル酸(2)					30	
アルコール成分[モル%]						
ネオデカン酸グリシジルエステル(3)	13	20	20	20	13	8
ネオペンチルグリコール(4)	100	70	93	93	100	70
エチレングリコール(4)		30				
ロジングリシジルエステル				5		
架橋成分[モル%]						
無水トリメリット酸	25	22.5	22.5	22.5	25	
ペンタエリスリトール						8.5
特性値						
酸価[m g KOH/g]	47.3	23.3	28.2	20.3	35.7	15.7
水酸基価[m g KOH/g]	0.3	8.0	6.8	9.6	2.1	12.1
T <sub>g</sub> [°C]	60.2	53.6	50.5	51.7	52.2	58.9
軟化温度[°C]	126.1	130.5	131.5	131.9	122.1	135.6
真密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.19	1.20	1.17	1.16	1.19	1.21
(1)/(2)	0. 2 ~ 0. 6	0.30	0.43	0.43	0.30	0.30
(3)/(4)	0. 05 ~ 0. 4	0.13	0.20	0.22	0.13	0.11

## 比較例 1 ~ 4

表 2 に示す配合割合とすることを除き、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 G、H、I、J を得た。得られたポリエステル樹脂の特性値

を表 2 に示す。

#### 比較例 5

ポリエステル樹脂原料アルコール成分としてビスフェノール A のエチレンオキサイド 2 モル付加物 100 モル%、ネオデカン酸グリシジルエステル 13 モル%、原料酸成分として不均化ロジン 23 モル%を、攪拌装置、加熱装置、温度計、分留装置、窒素ガス導入管を備えたステンレス製反応容器に仕込み、攪拌しながら 160℃まで昇温して、内容物を溶融させた。溶融後、原料酸成分としてのテレフタル酸 77 モル%、および酸化ジ-n-ブチル錫 0.03 モル%を仕込み、分留装置塔頂部の温度が 100℃を越えないようにして、生成する縮合水を窒素ガス気流によって系外に除去しながら、徐々に 240℃まで昇温してエステル化反応を行い、酸価が 15 mg KOH/g になったところで 200℃まで冷却した。冷却後、無水トリメリット酸 25 モル%を仕込み、その後は、前述と同様の操作で縮合水を系外に除去しながら、徐々に 240℃まで昇温してエステル化反応を行い、フローテストにより所定の軟化点に達したことを確認し、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂 K の特性値を表 2 に示す。

表 2

比較例	1	2	3	4	5
ポリエステル樹脂	G	H	I	J	K
酸成分[モル%]					
不均化ロジン(1)	50	10	20	30	23
テレフタル酸(2)	50	90	80	70	77
アルコール成分[モル%]					
ネオデカン酸グリシジルエステル(3)	5	13	40		13
ネオペンチルグリコール(4)	115	100	90	100	
BPA-EO2モル付加物					100
架橋成分[モル%]					
無水トリメリット酸	25	22.5	25	25	25
特性値					
酸価[m g KOH/g]	7.1	70.5	27.8	67.6	33.5
水酸基価[m g KOH/g]	33.3	5.6	18.9	0.1	0.3
T g[°C]	46.3	68.2	43.2	51.7	62.3
軟化温度[°C]	113.9	152.7	102.3	128.3	142.5
真密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.15	1.21	1.09	1.23	1.32
(1)/(2)	0.2~0.6	1.00	0.11	0.25	0.43
(3)/(4)	0.05~0.4	0.04	0.13	0.44	0.00

表中の「BPA-EO2モル付加物」は、ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物を表す。

# 5 実施例 7

(成 分)	(配合量)
ポリエステル樹脂A	100部
磁性体 (マグネタイト)	84部
荷電制御剤 (芳香族ヒドロキシカルボン酸のクロム塩化合物)	2部
低分子量ポリプロピレン	3部

上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径 10.4  $\mu\text{m}$  の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子 100 部に対し、ジメチルジクロロシランで処理したシリカ微粉体 0.2 部、アミノシランで処理した炭酸カルシウム微粉体 1.0 部、窒化珪素微粒子 1.0 部を添加、混合して負帯電性磁性トナーを得た。

この負帯電性磁性トナーの帯電量を測定して、帯電性を評価するとともに、貯蔵安定性についても評価した。結果を表 3 に示す。

さらに、この負帯電性磁性トナーを用いて、定着装置として熱圧ロールの構造を有する市販の複写機（キヤノン（株）製 iR6000）を用いて実写テストを行い、画像濃度（初期および 10,000 枚後の画像濃度の値）、カブリ（初期および 10,000 枚後のカブリの値）、消費量、定着性、および耐オフセット性の評価を行った。この複写機の加熱ローラと加圧ローラの圧接幅：W（mm）と定着スピード：S（mm/sec）の比、W/S は 0.025 である。結果を表 3 に示す。

なお、帯電量の測定および評価、貯蔵安定性の試験および評価、画像濃度の測定、カブリ濃度の測定、トナー消費量の測定、定着性の試験および評価、耐オフセット性の試験および評価は次のようにして行った。

（帯電量の測定および評価）

平均粒径 80～120  $\mu\text{m}$  の Cu-Zn フェライトキャリア粒子とトナーサンプルとを、全体に対してトナー濃度 5 重量%になる割合で秤量し、ボールミル等で混合した後、ブローオフ帯電量測定装置にてトナーの帯電量を算出した。具体的には、下記の方法によって測定を行った。

パウダーテック社製 Cu-Zn フェライトキャリアコア（商品名 F-100）を 19.0 g、乾燥後のトナーサンプル 1.0 g を 50 cc ポリ瓶に秤量し、5 回振った後、ボールミル（新栄工機産業社製 PLASTIC PLANT SKS 型）にて、回転数を実測値で 230 回転

(ポリ瓶本体は120回転)の条件で30分間混合を行った。

混合後の得られた試料を東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置により帯電量測定を行った。この時ブロー圧は1 kg f / cm<sup>2</sup>、測定時間20秒で最大の数値を読み取り、メッシュは400メッシュを用いて行った。また測定環境は23℃50%RHの条件下で行った。

(貯蔵安定性の試験および評価)

トナー40gを200mlのガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽に24時間放置後、トナーのブロッキング性を観察することにより行い、凝集が発生しないものを○、容易にほぐれる程度の凝集が発生するものを△、容易にほぐれない凝集が発生するものを×とした。

(画像濃度の測定)

画像濃度はマクベス光度計を用いて行った。1.35以上の濃度であればよい。

(カブリ濃度の測定)

フォトボルトにて、反射率を測定することにより行った。1.5%以下が良好な値である。

(トナー消費量の測定)

黒化率6%の原稿の実写で、1,000枚当り消費したトナーグラム数として表した。

(定着性の試験および評価)

定着画像を消しゴム(トンボ鉛筆 MONO)で摺擦し、[摺擦後の画像濃度/摺擦前の画像濃度]×100で計算した値を定着強度として表した。85%以上が良好な値である。

(耐オフセット性の試験および評価)

定着試験用画像を200枚連続複写後、5分間停止した後、白紙20枚を通紙し、白紙の紙汚れの状態により評価を行った。評価結果は、紙

汚れが発生しなかったものを○、紙汚れが発生したものを×とした。

#### 実施例 8

	(成 分)	(配合量)
	ポリエステル樹脂 B	1 0 0 部
5	磁性体 (マグネタイト)	8 2 部
	荷電制御剤 (芳香族ヒドロキシカルボ ン酸の鉄塩化合物)	2 . 5 部
	低分子量ポリプロピレン	3 部

上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径 1 0 .  
10 4  $\mu\text{m}$  の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子 1 0 0 部  
に対し、ジメチルジメトキシシランで処理したシリカ微粉体 0 . 4 部、  
アミノシランで処理した炭酸カルシウム微粉体 0 . 5 部、窒化珪素微粒  
子 1 . 0 部を添加、混合して負帯電性磁性トナーを得た。

実施例 7 と同様の方法でこの負帯電性磁性トナーの帯電量を測定して、  
15 帯電性を評価するとともに、貯蔵安定性についても評価した。結果を表  
3 に示す。

さらに、この負帯電性磁性トナーを用いて、定着装置として熱圧ロー  
ル構造を有する市販の複写機 (キヤノン (株) 製 i R 5 0 0 0 ) を用  
いて実写テストを行い、画像濃度 (初期および 1 0 , 0 0 0 枚後の画像  
20 濃度の値)、カブリ (初期および 1 0 , 0 0 0 枚後のカブリの値)、消費  
量、定着性、および耐オフセット性の評価を行った。この複写機の加熱  
ローラと加圧ローラの圧接幅 :  $W$  (mm) と定着スピード :  $S$  (mm/  
sec) の比、 $W/S$  は 0 . 0 2 7 である。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 9

25 実施例 7 で用いたポリエステル樹脂 A に替えてポリエステル樹脂 C を

用いることを除き実施例 7 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。  
この負帯電性磁性トナーについて、実施例 7 と同様にして、帯電性、貯蔵安定性、画像濃度カブリ、消費量、定着性および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

5 実施例 10

	(成 分)	(配合量)
	ポリエステル樹脂 A	100 部
	磁性体 (マグネタイト)	77 部
	荷電制御剤 (芳香族ヒドロキシカルボ	
10	ン酸のクロム塩化合物)	1 部
	合成パラフィン・ワックス	1.5 部

上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径 10.4  $\mu\text{m}$  の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子 100 部に対し、ジメチルジクロロシランで処理したシリカ微粉体 0.3 部、タ  
15 ングステンカーバイド微粒子 0.7 部を添加、混合して負帯電性磁性トナーを得た。

実施例 7 と同様にしてこの負帯電性磁性トナーの帯電量を測定して、帯電性を評価するとともに、貯蔵安定性についても評価した。結果を表 3 に示す。

20 さらに、この負帯電性磁性トナーを用いて、定着装置として定着ベルト構造を有する市販の複写機 (キヤノン (株) 製 GP210) を用いて実写テストを行い、実施例 7 と同様にして、画像濃度 (初期および 10,000 枚後の画像濃度の値)、カブリ (初期および 10,000 枚後のカブリの値)、消費量、定着性、および耐オフセット性の評価を行  
25 った。この複写機の定着ベルトと加圧ローラの圧接部における加熱幅：



H (mm) と定着スピード : S (mm/sec) の比、H/S は 0.047 である。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 11

	(成 分)	(配合量)
5	ポリエステル樹脂 D	100 部
	磁性体 (マグネタイト)	75 部
	荷電制御剤 (芳香族ヒドロキシカルボン酸のカルシウム塩化合物)	2 部
	合成パラフィン・ワックス	2 部
10	上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径 10.4 $\mu$ m の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子 100 部に対し、ジメチルジクロロシランで処理したシリカ微粉体 0.4 部、タングステンカーバイド微粒子 0.7 部を添加、混合して負帯電性磁性トナーを得た。	
15	実施例 10 と同様にしてこの負帯電性磁性トナーの帯電性、貯蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性、および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。	

#### 実施例 12

	(成 分)	(配合量)
20	ポリエステル樹脂 E	100 部
	磁性体 (マグネタイト)	83 部
	荷電制御剤 (芳香族ヒドロキシカルボン酸のクロム塩化合物)	1.5 部
	合成パラフィン・ワックス	2 部
25	上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径 10.	

4  $\mu\text{m}$ の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子100部に対し、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉体0.3部、タングステンカーバイド微粒子0.5部を添加、混合して負帯電性磁性トナーを得た。

- 5 実施例7と同様にしてこの負帯電性磁性トナーの帯電量を測定して、帯電性を評価するとともに、貯蔵安定性についても評価した。結果を表3に示す。

さらに、この負帯電性磁性トナーを用いて、定着装置として定着ベルト構造を有する市販の複写機（キヤノン（株）製 i R 3 3 0 0）を用いて実写テストを行い、実施例7と同様にして、画像濃度（初期および10,000枚後の画像濃度の値）、カブリ（初期および10,000枚後のカブリの値）、消費量、定着性、および耐オフセット性の評価を行った。この複写機の定着ベルトと加圧ローラの圧接部における加熱幅：H（mm）と定着スピード：S（mm/sec）の比、H/Sは0.039である。結果を表3に示す。

#### 実施例13

	(成 分)	(配合量)
	ポリエステル樹脂F	100部
	着色剤（カーボン）	12.5部
20	荷電制御剤（芳香族ヒドロキシカルボン酸の亜鉛塩化合物）	3部
	合成パラフィン・ワックス	4.5部
	相溶化剤（エチレン・アクリル酸n-ブチル・グリシジルメタクリレート共重合体）	4部

- 25 上記材料を均一に混合した後、混練、粉碎、分級して、平均粒径10.

0  $\mu$  m の負帯電性トナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子 100 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉体 0.5 部、ジメチルジクロシランで処理したシリカ微粉体 0.2 部を添加、混合して負帯電性非磁性トナーを得た。

- 5 実施例 7 と同様にしてこの負帯電性非磁性トナーの帯電量を測定して、帯電性を評価するとともに、貯蔵安定性についても評価した。結果を表 3 に示す。

さらに、この負帯電性非磁性トナーを用いて、定着装置として熱圧ローラの構造を有する市販の複写機（（株）リコー製 I m a g i o M F 8 5 7 0）を用いて実写テストを行い、画像濃度（初期および 10, 000 枚後の画像濃度の値）、カブリ（初期および 10, 000 枚後のカブリの値）、消費量、定着性、および耐オフセット性の評価を行った。キャリア粒子としてシリコンコーティングしたマグネタイトキャリア粒子を用い、このキャリア粒子 100 部に対し非磁性トナー 4 部を用いて現像を行った。この複写機の加熱ローラと加圧ローラの圧接幅：W（mm）と定着スピード：S（mm/sec）の比、W/S は 0.023 である。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 6

20 実施例 7 で用いたポリエステル樹脂 A に替えて、ポリエステル樹脂 G を用いることを除き実施例 7 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。この負帯電性磁性トナーについて、実施例 7 と同様にして、帯電性、貯蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 7

25 実施例 9 で用いたポリエステル樹脂 C に替えて、ポリエステル樹脂 H を用いることを除き実施例 9 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。

この負帯電性磁性トナーについて、実施例 9 と同様にして、帯電性、貯蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 8

- 5        実施例 9 で用いたポリエステル樹脂 C に替えて、ポリエステル樹脂 I を用いることを除き実施例 9 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。この負帯電性磁性トナーについて、実施例 9 と同様にして、帯電性、貯蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 10      比較例 9

- 実施例 10 で用いたポリエステル樹脂 A に替えて、ポリエステル樹脂 J を用いることを除き実施例 10 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。この負帯電性磁性トナーについて、実施例 10 と同様にして、帯電性、貯蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性および耐オフセ
- 15      ット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 10

- 実施例 7 で用いたポリエステル樹脂 A に替えて、ポリエステル樹脂 K を用いることを除き実施例 7 と同様にして、負帯電性磁性トナーを得た。この負帯電性磁性トナーについて、実施例 7 と同様にして、帯電性、貯
- 20      蔵安定性、画像濃度、カブリ、消費量、定着性および耐オフセット性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

実施例および 比較例	ポリエステル樹脂	帯電量 ( $\mu$ C/g)	貯蔵安定性	実写テスト						
				画像濃度		カブリ		消費量 (g/千枚)	定着率 (%)	オフセット性
				初期	1万枚後	初期	1万枚後			
実施例 7	ポリエステル樹脂 A	-15.5	○	1.41	1.42	1.3	1.2	40	90	○
実施例 8	ポリエステル樹脂 B	-14.2	○	1.38	1.38	1.1	1.0	39	91	○
実施例 9	ポリエステル樹脂 C	-14.0	○	1.35	1.37	1.1	0.7	39	88	○
実施例 10	ポリエステル樹脂 A	-16.3	○	1.39	1.40	0.5	0.7	55	93	○
実施例 11	ポリエステル樹脂 D	-15.2	○	1.36	1.36	0.1	0.3	53	89	○
実施例 12	ポリエステル樹脂 E	-15.6	○	1.37	1.37	0.6	1.0	50	95	○
実施例 13	ポリエステル樹脂 F	-30.0	○	1.45	1.41	0.8	1.0	27	98	○
比較例 6	ポリエステル樹脂 G	-9.2	△	1.22	1.25	0.3	0.5	33	95	×
比較例 7	ポリエステル樹脂 H	-20.0	○	1.44	1.44	2.0	2.5	47	78	○
比較例 8	ポリエステル樹脂 I	-14.5	×	1.36	1.37	1.0	0.9	40	97	×
比較例 9	ポリエステル樹脂 J	-18.7	○	1.43	1.44	1.8	2.3	59	90	○
比較例 10	ポリエステル樹脂 K	-15.6	○	1.40	1.40	1.2	1.1	50	86	○

## 発明の効果

以上詳述したように、本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの結着樹脂であるポリエステル樹脂のアルコール成分として、ビスフェノールAあるいはビスフェノールAのエチレンオキシド付加物などのビスフェノールA誘導体を用いていないため、環境ホルモンの観点から好ましく、環境にやさしいトナーを得ることができる。

また本発明のトナー用ポリエステル樹脂によれば、ビスフェノールAあるいはビスフェノールAの誘導体を用いなくても、従来と同様あるいはそれ以上の耐オフセット性、低温定着性、シャープメルト性、耐ブロッキング性、帯電特性、粉碎性、透明性などの特性を有するトナーを得ることができる。これにより、トナー分級品の貯蔵安定性が向上する上、現像時トナーの流動性の低下、トナーのブロッキング等も起きず、現像の立ち上がり当初から長期にわたり良好な現像画像を形成することができる。

さらに、本発明の静電荷像現像用トナーを用いて形成されたトナー画像を定着ローラ、定着ベルトを介して定着する際にオフセットの発生は見られず、低温定着性も良好であるので、装置の小型化、省エネ化を図ることが可能となる。更に、本発明においてはビスフェノールAあるいはその誘導体を用いられていないためトナー用ポリエステル樹脂を安価に製造することができ、しかも本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、アルコール成分としてビスフェノールAあるいはその誘導体を用いたものに比べ樹脂の真密度も小さいため、これを用いて調製されたトナーにより現像すれば1枚当りの使用トナー量を少なくすることができ、複写コストを下げることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸成分が、(1) 不均化ロジンと (2) テレフタル酸および／または  
5 イソフタル酸、アルコール成分が、(3) 三級脂肪酸のグリシジルエ  
ステルと (4) 炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオール、架橋成分が 3 価以上  
のポリカルボン酸および／または 3 価以上のポリオールから構成され、  
前記酸成分 (1) および (2) のモル比 (1) / (2) が 0.2 ～ 0.6  
であり、前記アルコール成分 (3) および (4) のモル比 (3) /  
10 (4) が 0.05 ～ 0.4 であることを特徴とするトナー用ポリエステ  
ル樹脂。
2. 請求の範囲第 1 項記載のトナー用ポリエステル樹脂において、アル  
コール成分としてロジングリシジルエステルがさらに含まれることを特  
徴とするトナー用ポリエステル樹脂。
3. 請求の範囲第 1 項記載のトナー用ポリエステル樹脂において、該樹  
15 脂の真密度が  $1.1 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とするトナー  
用ポリエステル樹脂。
4. 請求の範囲第 2 項記載のトナー用ポリエステル樹脂において、該樹  
脂の真密度が  $1.1 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とするトナー  
用ポリエステル樹脂。
- 20 5. 請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれか一項に記載のトナー用ポリエステ  
ル樹脂、着色剤および荷電制御剤を少なくとも含有する静電荷像現像用  
トナー。
6. 請求の範囲第 5 項に記載の静電荷像現像用トナーにおいて、荷電制  
御剤が芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属塩であり、負帯電性を有する  
25 ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。
7. 加熱体を内包する加熱ローラと、加熱ローラに圧接する加圧ローラ

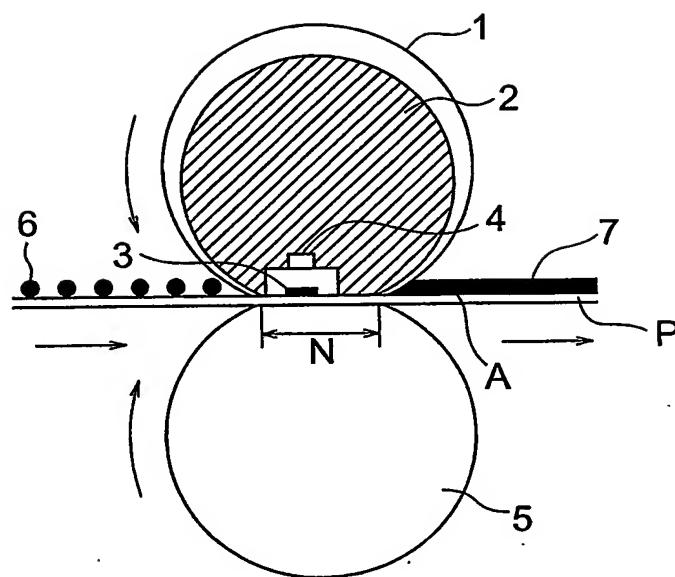
とからなる定着器で静電荷像現像用トナーを加熱定着する画像形成方法において、前記静電荷像現像用トナーが請求の範囲第5項記載の静電荷像現像用トナーであって、前記加熱ローラの温度が $160^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ であり、前記加熱ローラと前記加圧ローラの圧接幅を $W$  (mm)、定着  
5 スピードを $S$  (mm/sec) とするとき、 $W/S \geq 0.015$ であることを特徴とする画像形成方法。

8. 加熱体が定着ベルトを介して加圧ローラと対向圧接している定着器で静電荷像現像用トナーを加熱定着する画像形成方法において、前記静電荷像現像用トナーが請求の範囲第5項記載の静電荷像現像用トナーであって、圧接部の定着ベルトの温度が $160^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ であり、定着  
10 ベルトと加圧ローラの圧接部における加熱幅を $H$  (mm)、定着スピードを $S$  (mm/sec) とするとき、 $H/S \geq 0.015$ であることを特徴とする画像形成方法。



1/1

第1図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/16064

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G15/20, C08G63/127

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G15/20, C08G63/127

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-201675 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 14 August, 1989 (14.08.89), Full text & US 4968575 A	1-8
Y	JP 62-226161 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 05 October, 1987 (05.10.87), Full text & US 4814249 A	1-8
Y	JP 4-307557 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 October, 1992 (29.10.92), Full text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 March, 2004 (24.03.04)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/16064

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-127253 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 31 May, 1988 (31.05.88), Full text & US 481939 A	1-8
Y	JP 5-94038 A (Nippon Zeon Co., Ltd., Harima Chemicals, Inc.), 16 April, 1993 (16.04.93), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP 4-337744 A (Hitachi, Ltd.), 25 November, 1992 (25.11.92), Full text (Family: none)	7, 8
Y	JP 4-226487 A (Hitachi, Ltd.), 17 August, 1992 (17.08.92), & US 5345301 A	7, 8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G 9/087, G03G 9/097  
 Int. Cl<sup>7</sup> G03G15/20  
 Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/127

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G 9/087, G03G 9/097  
 Int. Cl<sup>7</sup> G03G15/20  
 Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/127

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-201675 A (日本合成化学工業株式会社) 198 9.08.14、全文 & US 4968575 A	1-8
Y	JP 62-226161 A (荒川化学工業株式会社) 198 7.10.05、全文 & US 4814249 A	1-8
Y	JP 4-307557 A (日本合成化学工業株式会社) 199 2.10.29、全文 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.04

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-127253 A (日本合成化学工業株式会社) 1988. 05. 31、全文 & US 481939 A	1-8
Y	JP 5-94038 A (日本ゼオン株式会社、ハリマ化成株式会社) 1993. 04. 16、全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 4-337744 A (株式会社日立製作所) 1992. 1. 25、全文 (ファミリーなし)	7, 8
Y	JP 4-226487 A (株式会社日立製作所) 1992. 08. 17 & US 5345301 A	7, 8